

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-309016

(P 2002-309016A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	フォーマット (参考)
C 08 J 5/18	C F H	C 08 J 5/18 C F H	4F071
C 08 G 77/50		C 08 G 77/50	4J002
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	4J035
		3/32	5H026
C 08 L 83/14		C 08 L 83/14	
審査請求 未請求 請求項の数 19		O L	(全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-115188 (P2001-115188)

(22) 出願日 平成13年4月13日 (2001. 4. 13)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 本間 格

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人
産業技術総合研究所 つくばセンター内

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可撓性に富んだプロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示し、可撓性のような機械的性能といった諸物性を満足したプロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池の提供。

【解決手段】 ケイ素-酸素結合を有する3次元架橋構造体 (A)、炭素原子含有構造体 (B) およびプロトン伝導性付与剤 (C) を含有するプロトン伝導性膜であつて、(i) 炭素原子含有構造体 (B) は、56~30,000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもち、さらに、(ii) 3次元架橋構造体 (A) と炭素原子含有構造体 (B) とは、共有結合により結合されていることを特徴とするプロトン伝導性膜、および、加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物 (D) と、プロトン伝導性付与剤 (C) とを含有する混合物を製膜し、加水分解、縮合させる上記プロトン伝導性膜の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)、炭素原子含有構造体(B)およびプロトン伝導性付与剤(C)を含有するプロトン伝導性膜であつて、(i)炭素原子含有構造体(B)は、56~30,000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもち、さらに、(ii)3次元架橋構造体(A)と炭素原子含有構造体(B)とは、共有結合により結合されていることを特徴とするプロトン伝導性膜。

【請求項2】 3次元架橋構造体(A)と炭素原子含有構造体(B)とは、2つ以上の結合を有することを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項3】 3次元架橋構造体(A)が、三官能アルコシキシラン構造と二官能アルコシキシラン構造の双方を同時に加水分解・縮合して形成されることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

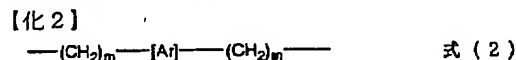
【請求項4】 炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、炭素と水素のみからなる炭化水素構造体であることを特徴とする請求項3に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項5】 炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、下記の式(1)で示される構造を有することを特徴とする請求項4に記載のプロトン伝導性膜。



(式中、nは2~20の整数を示す。)

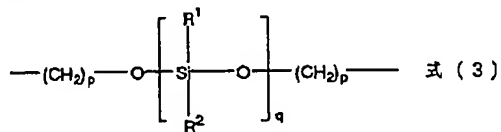
【請求項6】 炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、下記の式(2)で示される構造を有することを特徴とする請求項4に記載のプロトン伝導性膜。



(式中、mは0~10の整数、Arは炭素数6~30のアリーレン構造を示す。)

【請求項7】 炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、下記の式(3)で示される有機シロキサン構造を有することを特徴とする請求項3に記載のプロトン伝導性膜。

【化3】



(式中、R¹、R²はそれぞれメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれか、pは0~20の整数、qは20以下の自然数を示す。)

【請求項8】 プロトン伝導性付与剤(C)は、ヘテロポリ酸であることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項9】 ヘテロポリ酸は、タングストリン酸、モ

リブドリリン酸、またはタングスト珪酸のいずれかであることを特徴とする請求項8に記載のプロトン伝導性膜。

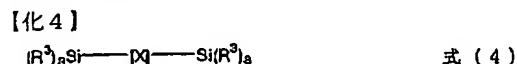
【請求項10】 プロトン伝導性付与剤(C)が、3次元架橋構造体(A)および炭素原子含有構造体(B)の合計量100重量部に対して10~300重量部含むことを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項11】 加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物(D)と、プロトン伝導性付与剤(C)とを含有する混合物を調製する第1の工程と、該調製された混合物を任意の手段で製膜する第2の工程と、該製膜された混合物に含まれる加水分解性シリル基を加水分解、縮合させることにより3次元架橋構造体(A)を形成する第3の工程とを含むことを特徴とする請求項1~10のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項12】 加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物(D)が、三官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(E)と二官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(F)とを少なくとも1つづつ以上含有することを特徴とする請求項11に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

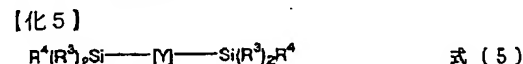
【請求項13】 加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物(D)が、三官能加水分解性シリル基と二官能加水分解性シリル基を共に1つ以上有する化合物(G)を含有することを特徴とする請求項11に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項14】 三官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(E)が、下記の式(4)で表される化合物であることを特徴とする請求項12に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、R³はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれかであり、また、Xは上述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

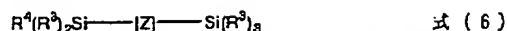
【請求項15】 二官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(F)が、下記の式(5)で表される化合物であることを特徴とする請求項12に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。



(式中、R³はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれか、R⁴はメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれかであり、またYは上述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

【請求項16】 三官能加水分解性シリル基と二官能加水分解性シリル基を共に1つ以上有する化合物(G)が、下記の式(6)で表される化合物であることを特徴とする請求項13に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【化6】



(式中、 R^3 はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれか、 R^4 はメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれかであり、また、 Z は上述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

【請求項17】 第3の工程を効率化させるために、あらかじめ第1の工程で混合物中に水(H)を含有させることを特徴とする請求項11に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項18】 第1～第3の工程に引き続いて、更に、100～300℃でエージングする工程を行うことを特徴とする請求項11に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項19】 請求項1～10のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜を用いてなる燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可撓性に富んだプロトン(水素イオン)伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池、さらに詳しくは、耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示し、可撓性のような機械的性能といった諸物性を満足するため、直接メタノール、メタンなどの燃料を供給する直接燃料型燃料電池に供することのできるプロトン伝導性膜、その製造方法、さらにはこれらプロトン伝導性膜を用いた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、燃料電池は、発電効率がよくかつ環境性に優れているため、社会的に大きな課題となっている環境問題やエネルギー問題の解決に貢献できる次世代の発電装置として注目されている。燃料電池は、一般に電解質の種類によりいくつかのタイプに分類されるが、この中でも固体高分子型燃料電池(以下、PEFCと略称する場合がある)は、他のいずれのタイプに比べても小型かつ高出力であり、小規模オンサイト型、移動体(例えば、車両のパワースource)用、携帯用等の燃料電池として次世代の主力とされている。このように、PEFCは、原理的には優れた長所を有しており、実用化に向けた開発が盛んに行われている。

【0003】ところで、このPEFCでは、通常、水素が燃料として用いられる。水素は、PEFCのアノード側に設置された触媒によりプロトン(水素イオン)と電子に分解される。このうち、電子は、外部に供給され、電気として使用され、PEFCのカソード側へと循環される。一方、プロトンは、プロトン伝導性膜(電解質膜)に供給され、プロトン伝導性膜を通じてカソード側へと移動する。カソード側では、プロトン、循環されてきた電子、および外部から導入される酸素が触媒により結合され、水が生じる。すなわち、PEFC単体で見れば、PEFCは、水素と酸素から水を作る際に電気を取り出す非常にクリーンなエネルギー源である。燃料電池に供給される水素は、何らかの方法(例えば、メタノール改質による水素抽出)で得た水素を使うのが通常であるが、直接、メタノールなどを燃料電池に導入し、触媒によりメタノール(通常水を併用する)からプロトンと電子を取り出す、直接燃料型燃料電池も盛んに検討されつつある。

【0004】ここで、プロトン伝導性膜は、アノードで生じたプロトンをカソード側に伝える役目を持つ。上記のとおり、このプロトンの移動は、電子の流れと協奏的に起こるものである。すなわち、PEFCにおいて、高い出力(すなわち高い電流密度)を得るためには、プロトン伝導を十分な量、高速に行う必要がある。このため、プロトン伝導性膜の性能がPEFCの性能を決定するキーマテリアルといっても過言ではない。さらに、プロトン伝導性膜は、プロトンを伝導するだけでなく、アノードとカソードの電気絶縁をする絶縁膜としての役割と、アノード側に供給される燃料がカソード側に漏れないようにする燃料バリア膜としての役割も併せ持つ。

【0005】現在、PEFCにおいて使用されている主なプロトン伝導性膜は、パーフルオロアルキレンを主骨格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にスルホン酸基、カルボン酸基等のイオン交換基を有するフッ素樹脂系膜である。このようなフッ素樹脂系膜としては、例えば、Nafion(R)膜(DuPont社、米国特許第4,330,654号)、Dow膜(Dow Chemical社、特開平4-366137号)、Aciplex(R)膜(旭化成工業(株)、特開平6-342665号)、Flemion(R)膜(旭硝子(株))等が知られている。

【0006】これらフッ素樹脂系膜は、130℃近辺にガラス転移温度(Tg)を有しているといわれ、この温度近辺より、いわゆるクリープ現象が起こるため、膜中のプロトン伝導構造が変化し、安定的なプロトン伝導性能が発揮できない。また、高温熱水下(たとえば100℃以上)では、現在使用されているような高分子側鎖にスルホン酸基、カルボン酸基等を配してプロトン伝導性付与剤としている場合には、スルホン酸基、カルボン酸基の脱離が起こり、プロトン伝導性能付与の効果をほとんど有さない水酸基と置換してしまう。このような理由により、現在使用されている安定的に長期使用可能な最高温度は、通常80℃とされている。

【0007】ところで、燃料電池は、その原理において化学反応を用いているため、高温で作動させる方がエネルギー効率は高くなる。すなわち、同じ出力を考えれば、高温で作動可能な装置の方が、より小型で軽量にすることができる。また、高温で作動させると、その熱をも利用することができるため、いわゆるコジェネレーション(熱電併給)が可能となり、トータルエネルギー効

50

率は飛躍的に向上する。このため、燃料電池の作動温度は、ある程度高い方がよいとされ、通常、100℃以上、特に120℃以上が好ましいとされている。

【0008】また、供給される水素が十分に精製されていないときには、アノード側に使用されている触媒が、燃料の不純物（例えば、一酸化炭素）により活性を失う場合（いわゆる触媒被毒）があり、PEFCの寿命を左右する大きな課題となっている。この触媒被毒に関しても、高温で燃料電池を作動させることができれば回避できることが知られており、この点からも燃料電池はより高温で作動させることが好ましいといえる。さらに、より高温での作動が可能となると、触媒自体も従来使用されている白金などの貴金属の純品を使用する必要がなく、種々金属の合金を使用することが可能となり、コストの面、あるいは資源の面からも非常に有利である。

【0009】さらに、直接燃料型燃料電池では、現在、燃料から直接、効率よくプロトンと電子を抽出する種々の検討が行われているが、低温では困難であり、高温（たとえば150℃以上）では可能性があるとされている。

【0010】このように、種々の面からPEFCは、より高温で作動させることが好ましいとされているにもかかわらず、プロトン伝導性膜の耐熱性が前述の通り80℃までであるため、作動温度も80℃までに規制されているのが現状である。その上、燃料電池作動中に起こる反応は、発熱反応であり、作動させるとPEFC内の温度は自発的に上昇する。しかしながら、プロトン伝導性膜は、80℃程度までの耐熱性しか有しないため、80℃以上にならないようにPEFCを冷却する必要がある。冷却は、通常、水冷方式がとられ、PEFCのセパレータ部分にこのような冷却の工夫が入れられる。このような冷却手段をとると、PEFCが装置全体として大きく、重くなり、PEFCの本来の特徴である小型、軽量という特徴を十分に生かすことができない。特に、作動限界温度が80℃とすると、冷却手段として最も簡易な水冷方式では、効果的な冷却が困難である。ここで、100℃以上の作動が可能であると、水の蒸発熱として効果的に冷却することができ、更に水を還流させることにより、冷却時に用いる水の量を劇的に低減できるため、装置の小型化、軽量化が達成できる。特に、車両のエネルギー源として用いる場合には、80℃で温度制御する場合と、100℃以上で温度制御する場合とを比較すれば、ラジエータ、冷却水の容量が大きく低減できることから、100℃以上で作動可能なPEFC、すなわち100℃以上の耐熱性があるプロトン伝導性膜が強く望まれている。

【0011】以上のように、発電効率、コジェネレーション効率、コスト・資源の面、冷却効率など、種々の面でPEFCの高温作動、すなわちプロトン伝導性膜の高温耐熱が望まれているにもかかわらず、十分なプロトン

伝導性と耐熱性、耐久性等の物理的・機械的特性を併せ持つプロトン伝導性膜は存在していない。

【0012】このような背景のもと、PEFCの運転温度を上昇させるために、これまで、種々の耐熱性、耐久性のあるプロトン伝導性材料が検討され、提案されている。代表的なものとしては、従来のフッ素系膜の代わりとなる耐熱性の芳香族系高分子材料があり、例えば、ポリベンズイミダゾール（特開平9-110982号）、ポリエーテルスルホン（特開平10-21943号、特開平10-45913号）、ポリエーテルエーテルケトン（特開平9-87510号）等が挙げられる。これらの芳香族系高分子材料は、高温時における構造変化が少ないという利点があるが、一方、芳香族に直接スルホン酸基、カルボン酸基などを導入したものが多く、この場合には、高温において顕著な脱スルホン、脱炭酸が起こる可能性が高く、高温作動膜としては好ましくない。

【0013】また、これらの芳香族系高分子材料は、フッ素樹脂系膜のように、イオンチャネル構造などをとらない場合が多く、その結果、水が存在すると膜全体が強く膨潤する傾向があり、この乾燥状態と湿潤状態での膜サイズの変化のため、膜-電極接合体の接合部に応力がかかり、膜と電極の接合部がはがれたり、膜が破れたりする可能性が高く、更に、膨潤による膜の強度低下で膜破損が起こる可能性があるという問題がある。さらに、芳香族傾向分子材料は、乾燥状態ではいずれも極めて剛直な高分子化合物であるため、膜-電極接合体形成の際、破損等の可能性が高いという問題がある。

【0014】一方、プロトン伝導性材料としては、次のような無機材料も提案されている。例えば、南らは、加水分解性シリル化合物中に種々の酸を添加することにより、プロトン伝導性の無機材料を得ている（Solid State Ionics 74（1994）、第105頁）。これらの無機材料は、高温でも安定的にプロトン伝導性を示すが、薄膜とした場合には割れやすく、取り扱いや膜-電極接合体作製が困難であるという問題がある。こうした問題を克服するために、例えばプロトン伝導性の無機材料を粉砕してエラストマーと混合する方法（特開平8-249923号）、スルホン酸基含有高分子と混合する方法（特開平10-69817号）等が試みられているが、これらの方法は、いずれもバインダーの高分子物質が無機架橋体とが混合されただけであるため、基本的な熱物性は高分子物質単独と大きな差がなく、高温領域では高分子物質の構造変化が起こり、安定的なプロトン伝導性を示さず、しかも多くの場合、プロトン伝導性も高くない。

【0015】以上のように、従来の固体高分子型燃料電池における問題点を改善するために、種々の電解質膜材料についての研究開発が行われてきたにもかかわらず、これまでのところ、高温（例えば100℃以上）で十分な耐久性を有し、可撓性のような機械的性能といった諸

物性を満足したプロトン伝導性膜は未だ存在しないのが現状であった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の固体高分子型燃料電池における問題点を解決するために、耐熱性及び耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示し、可撓性のような機械的性能といった諸物性を満足したプロトン伝導性膜、その製造方法およびこれらプロトン伝導性膜を用いた燃料電池を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み、種々の電解質膜材料について鋭意研究を重ねたところ、膜を構成する必須成分として、特定の有機物質、それに結合したケイ素-酸素結合を有する3次元架橋構造体、およびプロトン伝導性付与剤の組合せを選定することにより、プロトン伝導性付与剤のネットワーク構造が形成され、その結果、従来に例を見ない耐熱性及び耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示し、可撓性のような機械的性能といった諸物性を満足する画期的な有機無機複合膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】すなわち、本発明の第1の発明によれば、ケイ素-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)、炭素原子含有構造体(B)およびプロトン伝導性付与剤

(C)を含有するプロトン伝導性膜であって、(i)炭素原子含有構造体(B)は、56~30,000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもち、さらに、(ii)3次元架橋構造体(A)と炭素原子含有構造体(B)とは、共有結合により結合されていることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0019】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、3次元架橋構造体(A)と炭素原子含有構造体(B)とは、2つ以上の結合を有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0020】また、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、3次元架橋構造体(A)が、三官能アルコキシシラン構造と二官能アルコキシシラン構造の双方を同時に加水分解・縮合して形成されることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0021】また、本発明の第4の発明によれば、第3の発明において、炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、炭素と水素のみからなる炭化水素構造体であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0022】また、本発明の第5の発明によれば、第4の発明において、炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、下記の式(1)で示される構造を有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

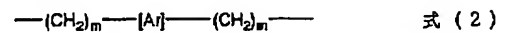
【化7】



(式中、nは2~20の整数を示す。)

【0023】また、本発明の第6の発明によれば、第4の発明において、炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、下記の式(2)で示される構造を有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

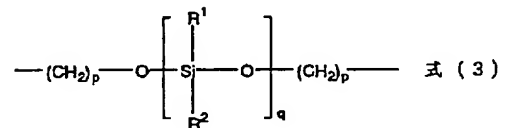
【化8】



(式中、mは0~10の整数、Arは炭素数6~30のアリーレン構造を示す。)

【0024】また、本発明の第7の発明によれば、第3の発明において、炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分が、下記の式(3)で示される有機シロキサン構造を有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【化9】



(式中、R¹、R²はそれぞれメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれか、pは0~20の整数、qは20以下の自然数を示す。)

【0025】また、本発明の第8の発明によれば、第1の発明において、プロトン伝導性付与剤(C)は、ヘテロポリ酸であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0026】また、本発明の第9の発明によれば、第8の発明において、ヘテロポリ酸は、タングストリン酸、モリブドリン酸、またはタングスト珪酸のいずれかであることを特徴とする請求項8に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

【0027】また、本発明の第10の発明によれば、第1の発明において、プロトン伝導性付与剤(C)が、3次元架橋構造体(A)および炭素原子含有構造体(B)の合計量100重量部に対して10~300重量部を含むことを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜が提供される。

【0028】一方、本発明の第11の発明によれば、加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物(D)と、プロトン伝導性付与剤(C)とを含有する混合物を調製する第1の工程と、該調製された混合物を任意の手段で製膜する第2の工程と、該製膜された混合物に含まれる加水分解性シリル基を加水分解・縮合させることにより3次元架橋構造体(A)を形成する第3の工程とを含むことを特徴とする、第1~10の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0029】また、本発明の第12の発明によれば、第

11の発明において、加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物(D)が、三官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(E)と二官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(F)とを少なくとも1つずつ以上含有することを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0030】また、本発明の第13の発明によれば、第11の発明において、加水分解性シリル基を2つ以上有する炭素原子含有構造体組成物(D)が、三官能加水分解性シリル基と二官能加水分解性シリル基を共に1つ以上有する化合物(G)を含有することを特徴とする請求項11に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0031】また、本発明の第14の発明によれば、第12の発明において、三官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(E)が、下記の式(4)で表される化合物であることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

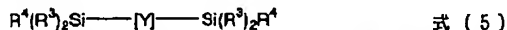
【化10】



(式中、 R^3 はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれかであり、また、Xは上述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

【0032】また、本発明の第15の発明によれば、第12の発明において、二官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(F)が、下記の式(5)で表される化合物であることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

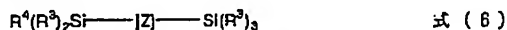
【化11】



(式中、 R^3 はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれか、 R^4 はメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれかであり、またYは上述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

【0033】また、本発明の第16の発明によれば、第13の発明において、三官能加水分解性シリル基と二官能加水分解性シリル基を共に1つ以上有する化合物(G)が、下記の式(6)で表される化合物であることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【化12】



(式中、 R^3 はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれか、 R^4 はメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれかであり、また、Zは上述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

【0034】また、本発明の第17の発明によれば、第11の発明において、第3の工程を効率化させるために、あらかじめ第1の工程で混合物中に水(H)を含有させることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が

提供される。

【0035】また、本発明の第18の発明によれば、第11の発明において、第1～第3の工程に引き続いて、更に、100～300℃でエージングする工程を行うことを特徴とする請求項11に記載のプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0036】さらに、本発明の第19の発明によれば、第1～10の発明のいずれかに記載のプロトン伝導性膜を用いてなる燃料電池が提供される。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0038】本発明のプロトン伝導性膜は、膜を構成する必須成分として、3次元架橋構造体(A)、(A)と共有結合した炭素原子含有構造体(B)、およびプロトン伝導性付与剤(C)を含有することを特徴とする。

【0039】そこで、上記(A)～(C)について順次詳記するが、説明の都合上、まず、炭素原子含有構造体(B)について説明すると、炭素原子含有構造体(B)は、3次元架橋構造体(A)と1つ以上の共有結合を有していることが必要である。ここで、もし、全く結合を有していないと、これらの炭化水素化合物は、ガス状、液体状、あるいは高温で溶解するパラフィン状などであり、高温で使用するプロトン伝導性膜として成り立たない。また(A)との結合が1つだけでは、架橋が不十分であり、十分な膜の強度は得られず、その上、相分離構造も容易に崩れるため、2つ以上の結合を有していることが好ましい。一方、3つ以上の結合を有しているものは、材料の入手が困難であり、また、架橋密度が上がり硬くなり、柔軟性が損なわれるため、結合数としては2が好ましい。

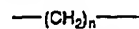
【0040】ただし、(A)との結合が2つ以上の(B)を十分に有している場合には、膜の柔軟性と伝導安定性が確保できれば、(A)と結合していない炭素原子含有物、(A)と1結合しているもの、あるいは3つ以上結合しているものを含有していてもよい。その際、(A)との結合数が2である(B)の最低含有量は、(B)の分子鎖長にもよるため一概にいえないが、通常、50%以上である。

【0041】(A)と(B)との結合数が2で、主骨格部分として飽和炭化水素を用いた場合には、次の式

(1)や式(2)に代表される化合物が好ましい。さらに、膜の諸物性を満たす構造として、次の式(3)で表される有機シロキサンも挙げられる。

【0042】

【化13】



式(1)

(式中、nは2～20の整数を示す。)

【0043】

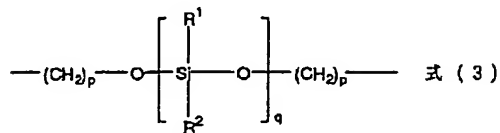
【化14】



(式中、mは0～10の整数、Arは炭素数6～30のアリーレン構造を示す。)

【0044】

【化15】



(式中、R¹、R²はそれぞれメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれか、pは0～20の整数、qは20以下の自然数を示す。)

【0045】上記式(1)の化合物は、メチレン鎖の両端で3次元架橋構造体(A)と結合している。ここで、メチレン鎖の数nは、2～20が好ましいが、4～14が特に好ましく用いられる。nが1では膜がもろくなり、一方、20より多くなると3次元架橋構造体(A)による耐熱性向上の効果が減少する。一方、(A)と

(B)との結合数が2で、主骨格部分として不飽和炭化水素を用いた場合には式(2)に代表される化合物が好ましい。具体例としては、CH₂の連鎖構造を持つパラフィン類、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサンなど、直鎖状のもの、その異性体あるいは分岐したもの等が挙げられる。

【0046】また、上記式(2)の化合物は、芳香環を含有するアリーレン構造を有し、3次元架橋構造体(A)と連結する部分にはアルキレン構造を有していてもよい(mは1～10が好ましいが、1～6が特に好ましい)、直接結合してもよい(m=0)。ここで、芳香環に対する置換位置は、特に限定が無く、オルト、メタ、パラ、いずれでも良く、混合物でもかまわない。アリーレン構造の具体例としては、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、クォーターフェニル、あるいはナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、アセナフチレン誘導体、フルオレン誘導体、フェナントレン誘導体、ペリレン誘導体およびこれらの置換体などが挙げられる。

【0047】さらに、炭素原子含有構造体(B)の主骨格部分の代表例としては、上記式(3)の化合物が挙げられ、該化合物では、シロキサン結合両末端で3次元架橋構造体(A)と直接結合しているか(p=0)、アルキレン構造を介して結合している(pは1～10が好ましいが、1～6が特に好ましい)。ここで、シロキサン鎖の数qは、2～20が好ましいが、6～10が特に好ましく用いられる。qは20より多くなると、3次元架

橋構造体(A)による耐熱性向上の効果が減少する。具体的には、ジメチルシロキサン、ジエチルシロキサン、ジフェニルシロキサン、エチルメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、エチルフェニルシロキサンを繰り返す構造体、もしくはそれらのブロック連結構造体が挙げられる。

【0048】この炭素原子含有構造体(B)は、プロトン伝導性膜に適度な柔軟性を与え、膜単独での取り扱いや膜-電極接合体の作成を容易にする目的で使用され

る。それと同時に、プロトン伝導性付与剤(C)との相溶性を調整することにより、(B)が島、(C)が海となる海島状の相分離構造をとらせ、高い伝導度を実現する。前者のためには、(B)の分子鎖長により架橋密度が調整されるため、(B)は適度な長さを有することが好ましい。ここで言う適度な長さは、分子鎖の分岐、結合の屈曲性、環構造の有無などに左右されるため、限定できないが、炭素-炭素メチレン鎖結合の場合には1～50程度が好ましく、特に4～20の結合が好ましい。炭素結合が1～3程度の場合には、使用可能ではあるが

もろい膜となり、一方、長すぎるとイオン伝導経路をふさいでしまうため、伝導度が低下し、好ましくない。【0049】次に、プロトン伝導性付与剤(C)について説明すると、本発明のプロトン伝導性付与剤(C)は、プロトン伝導性膜中のプロトン濃度を上昇させる役目を担うものであるが、プロトン伝導性がプロトンの濃度とプロトンを伝達する媒体(通常は、別途に供給される水)の濃度に比例することからみて、プロトン濃度の上昇は、本発明の高プロトン伝導性を実現する上で必須である。

【0050】プロトン伝導性付与剤(C)としては、プロトンを放出するいわゆる酸化合物が用いられる。ここで、プロトン伝導性付与剤として加える酸化合物の種類としては、リン酸、硫酸、スルホン酸、カルボン酸、ホウ酸、ヘテロポリ酸、及びそれらの誘導体等が挙げられる。本発明においては、これらの酸又はその誘導体を2種以上併用してもよい。これらの中でも、ヘテロポリ酸を用いることが好ましい。ここで、ヘテロポリ酸とは、無機オキソ酸を指し、その中でも、タングストリン酸、モリブドリン酸、タングスト珪酸等のケギン構造、ドーソン構造を有するものが好ましく用いられる。

【0051】これらのヘテロポリ酸は、分子サイズが充分に大きく、水等の存在下でも膜からの酸の溶出がかなり抑制される。さらに、ヘテロポリ酸は、イオン極性と水素結合力を持ち、前述のように、炭素原子含有化合物(B)との相分離が効率的に起こり、伝導度が高まると同時に、ケイ素-炭素結合との極性相互作用により膜中に保持されて、酸の溶出を防ぐことも可能となるため、長期にわたって高温で使用されるプロトン伝導性膜においては特に好ましく用いることができる。無機固体酸の中でも、酸性度が大きく、分子サイズや金属-炭素結合

との極性相互作用の大きさを勘案すると、タングストリン酸、モリブドリン酸、タングスト珪酸が特に好ましく用いられる。本発明においては、プロトン伝導性付与剤 (C) として、これらヘテロポリ酸と他の酸を併用してもよく、また、その他複数の有機酸や無機酸を併用してもよい。

【0052】本発明のプロトン伝導性膜は、前述したように、3次元架橋構造体 (A)、(A) と共有結合した炭素原子含有構造体 (B)、プロトン伝導性付与剤

(C) を必須成分とするが、このうち、プロトン伝導性付与剤 (C) は、3次元架橋構造体 (A) および炭素原子含有構造体 (B) の合計量 100 重量部に対して 10 ~ 300 重量部を含むことを特徴とする。プロトン伝導性付与剤 (C) が 3次元架橋構造体 (A) および炭素原子含有構造体 (B) の合計量 100 重量部に対して 10 重量部以下であると、十分な伝導度は期待できず、一方、300 重量部よりも多ければ膜物性が確保できず、また、プロトン伝導性付与剤 (C) が、3次元架橋構造体 (A) および炭素原子含有構造体 (B) により十分保持できなくなるため、プロトン伝導性付与剤 (C) の膜外への散逸が起こる。

【0053】本発明のプロトン伝導性膜は、3次元架橋構造体 (A)、(A) と共有結合した炭素原子含有構造体 (B)、プロトン伝導性付与剤 (C) を必須成分とするが、その外に、本発明の目的を損なわない範囲内で、補強剤、柔軟化剤、界面活性剤、分散剤、反応促進剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、無機又は有機充填剤などの他の任意成分を添加することができる。

【0054】本発明のプロトン伝導性膜は、例えば、次の 1) ~ 3) に述べる幾つかの製造方法により作製することができる。

1) ケイ素-酸素結合からなる 3次元架橋構造体 (A) を形成する置換基 (例えば、加水分解性シリル化合物) を 1 以上有する炭素原子含有構造体組成物 (D) と、プロトン伝導性付与剤 (C) を混合した混合物を調製する第一の工程、それを公知の手段で製膜する第二の工程、製膜された材料に含まれるケイ素-酸素結合からなる 3次元架橋構造体 (A) を形成する置換基 (例えば加水分解性シリル化合物) を加水分解、縮合反応により 3次元架橋構造体 (A) を形成する、いわゆるゾルゲル (sol-gel) 反応を行う第三の工程を経ることで 3次元架橋構造体 (A) を形成し、目的とするプロトン伝導性膜を得る方法。

2) ケイ素-酸素結合からなる 3次元架橋構造体 (A) を形成する置換基 (例えば、加水分解性シリル化合物) を有する炭素原子含有構造体組成物 (D) を含む反応系を調製し、それを公知の手段で製膜した後、水蒸気または水を存在させることにより、ゾルゲル (sol-gel) 反応を行い 3次元架橋構造体 (A) を形成し、そのようにして得られた膜と、プロトン伝導性付与剤 (C)

を含む溶液とを接触させ、膜中にプロトン伝導性付与剤 (C) を導入することにより、目的とするプロトン伝導性膜を得る方法。

3) 炭素原子含有化合物 (B) と共有結合可能な基 (例えば、ビニル基等の不飽和結合、水酸基、アミノ基、イソシアネート基などの共有結合可能な官能基) を有するケイ素-酸素結合からなる 3次元架橋構造体 (A) を膜状に形成、これに上記共有結合可能な基と反応する置換基を有する炭素原子含有化合物及びプロトン伝導性付与剤 (C) を含浸させ、(A) と (B) に共有結合を形成させることにより、目的とするプロトン伝導性膜を得る方法。

【0055】本発明の製法については、上記製造方法に何ら限定されるものではないが、これらの中でも、操作の簡便さ、信頼性、製造設備等の面から、特に前記 1) の方法が好ましい。

【0056】次に、本発明のプロトン伝導性膜の製造方法についてさらに詳記するため、前記 1) の方法を各工程の順に沿って説明する。本発明のプロトン伝導性付与剤の好適な製造方法においては、加水分解性シリル基を 1 つ以上有する炭素原子含有構造体組成物 (D) と、プロトン伝導性付与剤 (C) とを含有する混合物を調製する第一の工程を含む。

【0057】ここで、ケイ素-酸素結合からなる 3次元架橋構造体 (A) を形成する置換基としては、加水分解性シリル基が好ましい。加水分解性シリル基としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリフェノキシシランなどのトリアルコキシシラン類、トリクロロシラン等のトリハロゲン化シラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシラン、エチルジメトキシシラン、メチルジクロロシラン、エチルジクロロシランなどのジアルコキシまたはジハロゲン化シリル基、ジメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルクロロシランなどのモノアルコキシまたはモノハロゲン化シリル基、あるいは、ヒドロキシシリル基などを用いることができる。これら加水分解性シリル基は、種々の化合物が市販されており、容易にかつ安価に入手可能であり、ケイ素-酸素結合からなる 3次元架橋体を形成する sol-gel 反応を制御することも容易である。

【0058】また、その際、これらにチタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの他の金属酸化物を与える加水分解性金属化合物、例えば、チタン、ジルコニウム、アルミニウムの (モノ、ジ、トリ) アルコキシド、あるいは、アセチルアセトンなどの錯体などの置換基を含む炭素原子含有化合物を加えても良い。これらケイ素以外の加水分解性金属化合物は、添加量に制限はないが、コストや反応制御の容易性から、加水分解性シリル基に対して 50 mol % 以下の添加量とすることが好ましい。

【0059】さらに、これらに、炭素原子含有化合物 (D) と結合を有しない、金属-酸素結合からなる 3 次元架橋構造体の前駆体として、加水分解性無機化合物を加えても良い。こうした加水分解性無機化合物としては、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシラン、又は、これらのモノアルキル、ジアルキル等のアルコキシシリケート、フェニルトリエトキシシラン、ハロゲン化シラン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-t-ブトキシチタン、又は、これらのモノアルキル、ジアルキル体、アセチルアセトン等の架橋反応速度制御基置換体を含むアルコキシチタネートやそのオリゴマー、及びアルコキシジルコネート等が挙げられる。炭素原子含有構造体組成物 (D) と結合を有しない加水分解性金属化合物の添加比率は、加水分解性シリル基を 1 つ以上有する炭素原子含有構造体組成物 (D) に対して、30mol% 以下とすることが望ましい。30mol% 以上にする

と、炭素原子含有相と無機相の相分離構造が不明確になり、高いプロトン伝導性が発揮できない。

【0060】加水分解性シリル基は、ケイ素-酸素からなる 3 次元架橋構造体の前駆体であり、より強靱かつプロトン伝導性の膜を得るためには、加水分解性シリル基を 2 つ有するものが好ましく用いられる。加水分解性シリル基が 1 つだけでは *s o l - g e l* 反応の後の架橋が不十分であり、十分な膜の強度は得られず、また相分離構造も容易に崩れるために伝導度が確保できないので、2 つ以上の結合を有していることが好ましい。一方、3 つ以上の結合を有しているものは、材料の入手が困難であり、また、架橋密度が上がり硬くなり、柔軟性が損なわれるため、結合数としては 2 が特に好ましい。ただし、加水分解性シリル基が 2 つである炭素原子含有化合物 (D) を十分に有していれば、加水分解性シリル基を有さない炭素原子含有化合物、加水分解性シリル基を 1 つ有するもの、加水分解性シリル基を 3 つ以上有しているものを含有していてもよい。加水分解性シリル基を 2 つ有している炭素原子含有構造体組成物 (D) の比率は、(D) の炭素原子含有化合物の分子鎖長や構造にもよるため一概にいえませんが、通常、50% 以上である。

【0061】さらに、本発明のプロトン伝導性膜は、耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示した上に、機械的性能等の諸物性を満足させる。そのため、加水分解性シリル基を 2 つ以上有する炭素原子含有構造体組成物 (D) が、三官能加水分解性シリル基を 2 つ以上有する化合物 (E) と二官能加水分解性シリル基を 2 つ以上有する化合物 (F) とを少なくとも 1 つづつ以上含有するか、もしくは三官能加水分解性シリル基と二官能加水分解性シリル基を共に 1 つ以上有する化合物 (G) を含有することを特徴とする。

【0062】三官能加水分解性シリル基からなるケイ素-酸素からなる 3 次元架橋構造は、その緻密な網目により耐熱性や耐久性を確保でき、炭素原子含有構造体部分との相分離にも有効に働いて高温高伝導性も兼ね備える。しかしながら、その緻密性ゆえに硬質で脆いという機械的な弱点も合わせ持つ。一方、二官能加水分解性シリル基からなるケイ素-酸素からなる 3 次元架橋構造は、多少耐熱性や伝導度を犠牲にするものの、可撓性、柔軟性といった機械的性能等の諸物性を満足させる長所がある。それぞれが単独では、これら弱点を克服することは困難であるが、両者を合わせ持つことで、それぞれの欠点を補うことができる。これら三官能加水分解性シリル基を 2 つ以上有する化合物 (E) と二官能加水分解性シリル基を 2 つ以上有する化合物 (F) との混合比率は、両者を併用する限り特に限定されないが、現実的には 1 : 99 ~ 99 : 1 の割合が好ましい。

【0063】上記の三官能加水分解性シリル基を 2 つ以上有する化合物 (E) としては、次の式 (4) で表される化合物が好適である。

【0064】

【化 16】



(式中、 R^3 はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれかであり、また、X は前述した式 (1)、式 (2) または式 (3) の構造を示す。)

【0065】ここで、主骨格部分である X としては、炭素原子と酸素原子のみからなる炭化水素 (前述した式

(1) で示される構造) であってもよい。炭化水素材料は、構造制御の面から、また、酸に対する安定性の面から、加水分解性シリル基を 2 有する炭素原子含有化合物 (D) の主骨格として好ましい。炭化水素主骨格部分 X の具体例としては、 CH_2 の連鎖構造を持つパラフィン類、例えば、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサンなど、直鎖状のもの、その異性体あるいは分岐したもの等が挙げられる。これに該当する式 (4) の化合物は、市販品が例えばゲレスト社から炭素原子 9 以下のものは入手可能であり、それ以上の炭素原子数のものは、直鎖状炭化水素の α 、 ω -ジエン化合物と、 $Si-H$ 結合を有する化合物とを、塩化白金酸等からなる触媒の存在下で反応させる、いわゆるヒドロシリル化反応により得ることができる。

【0066】また、主骨格部分 X としては、芳香環を有するアリーレン構造 (前述した式 (2) で示される構造) であってもよく、この場合、3 次元架橋構造体

(A) と連結する部分にはアルキレン構造を有していてもよい (m は 1 ~ 10 が好ましいが、1 ~ 6 が特に好ましい)、直接結合してもよい ($m = 0$)。ここで、芳

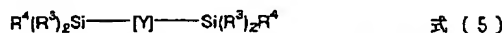
香環に対する置換位置は、特に限定がなく、オルト、メタ、パラ、いずれでも良く、混合体でもかまわない。アリーレン構造の具体例としては、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、クオターフェニルあるいは、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、アセナフチレン誘導体、フルオレン誘導体、フェナントレン誘導体、ペリレン誘導体およびこれらの置換体などが挙げられる。これに該当する式(4)の化合物は、例えば、ジエチルベンゼン骨格のビストリメトキシシリル体が市販品(ゲレスト社)で入手できる。あるいは新日鐵化学工業製のジビニルビフェニルにトリエトキシシランをヒドロシリル付加することにより同様のビフェニレン骨格体を合成できる。またジハロゲン化した上記骨格をもつ前駆体をリチウム試薬によりジアニオン体に活性化し、クロロトリエトキシシランを置換することにより、芳香環に直接加水分解性シリル基を連結することができる。

【0067】さらに、主骨格部分Xとしては、有機シロキサン構造(前述した式(3)で示される構造)であってもよく、この場合、シロキサン結合両末端で3次元架橋構造体(A)と直接結合しているか(p=0)、アルキレン構造を介している(pは1~10が好ましいが、1~6が特に好ましい)。ここで、シロキサン鎖の数qは、2~20が好ましいが、6~10が特に好ましく用いられる。qは20より多くなると3次元架橋構造体(A)による耐熱性向上の効果が減少する。具体的には、ジメチルシロキサン、ジエチルシロキサン、ジフェニルシロキサン、エチルメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、エチルフェニルシロキサンを繰り返す構造、もしくはそれらのブロック連結構造が挙げられる。これに該当する式(4)の化合物は、例えば、q=10のものが信越シリコン社より入手が可能である。

【0068】上記の二官能加水分解性シリル基を2つ以上有する化合物(F)としては、次の式(5)で表される化合物が好適である。

【0069】

【化17】



(式中、R¹はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれか、R²はメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれかであり、また、Yは前述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

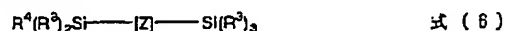
【0070】ここで、その主骨格部分Yとしては、前述の三官能化合物(E)の場合と同様、式(1)で表されるアルキレン構造もしくは式(2)で表されるアリーレン構造で代表されるような炭素原子と水素原子のみからなる炭化水素、または式(3)で表される有機シロキサン構造が挙げられる。これらは、例えば、Y骨格をもつ末端ジエン化合物と、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシラン、エチルジ

メトキシシラン、メチルジクロロシラン、エチルジクロロシランなどのジアルコキシまたはジハロゲン化シリラン等のSi-H結合を有する化合物とを、塩化白金酸等からなる触媒下にヒドロシリル化反応することにより得ることができる。

【0071】また、上記の分子内に三官能加水分解性シリル基と二官能加水分解性シリル基を共に1つ以上有する化合物(G)としては、次の式(6)で表される化合物が好適である。

【0072】

【化18】



(式中、R¹はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基または塩素のいずれか、R²はメチル基、エチル基またはフェニル基のいずれかであり、また、Yは前述した式(1)、式(2)または式(3)の構造を示す。)

【0073】ここで、その主骨格部分Zとしては、前述の(E)や(F)の場合と同様、式(1)で表されるアルキレン構造もしくは式(2)で表されるアリーレン構造で代表されるような炭素原子と水素原子のみからなる炭化水素、または式(3)で表される有機シロキサン構造が挙げられる。これらは、例えば、トリアルコキシシリル基とビニル基をもつZ骨格を持つ化合物と、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシラン、エチルジメトキシシラン、メチルジクロロシラン、エチルジクロロシランなどのジアルコキシまたはジハロゲン化シリラン等のSi-H結合を有する化合物とを、塩化白金酸等からなる触媒下にヒドロシリル化反応することにより得ることができる。例えば、このような出発原料としてオクテニルトリエトキシシリル(ゲレスト社製)が入手できる。

【0074】プロトン伝導性付与剤(C)については、上述のものを使用するが、第一の工程では、適当な溶媒を用いてもよい。溶媒としては、一般的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が使用されるが、これらに限定されるものではなく、有機物質や金属アルコキシド等の溶解、混合に使用可能なものであれば何でもよい。溶媒の比率については、特に限定はないが、通常、固形分濃度が80~10wt%程度の濃度が好ましく用いることができる。また、第一の工程において、前述した種々の添加剤を加えてもよい。

【0075】次いで、第一の工程では、プロトン伝導性付与剤(C)を1つ以上の加水分解性シリル基を有する炭素原子含有構造体組成物(D)と混合し、前駆溶液(膜形成用原料混合物を含む反応系)を得る。なお、(D)を含む溶液と(C)を含む溶液を別途調製した後、に混合してもよいし、工程を簡略化するため、これらの原料を同時に混合してもよい。1つ以上の加水分解性シ

リル基を有する構造体組成物 (D) とプロトン伝導性付与剤 (C) との混合比率は、(D) 100 重量部に対して、(C) 10~300 重量部が好ましく用いることができる。(C) の混合比率が 10 重量部未満では十分なプロトン伝導性は得られず、300 重量部より多ければ、膜がもろくなったり、プロトン伝導性付与剤 (C) が膜から脱落したりする。

【0076】本発明のプロトン伝導性膜の好適な製造方法においては、第一の工程で得られた前駆溶液を、キャスト、コート等の公知の方法により膜状とする第二の工程を含む。膜状にする方法としては、均一な膜を得ることができる方法であれば、特に限定はない。膜の厚みは、10 μ m から 1 mm の間で任意の厚みをとることができるが、プロトン伝導性と燃料の透過性、膜の機械的強度から、適宜決定される。膜の厚みは、特に限定されないが、通常、乾燥厚みが 30~300 μ m のものが好ましく用いることができる。

【0077】本発明のプロトン伝導性膜の好適な製造方法においては、製膜された材料に含まれるケイ素-酸素結合からなる 3 次元架橋構造体 (A) を形成する置換基 (例えば、加水分解性シリル化合物) を加水分解、縮合反応により 3 次元架橋構造体 (A) を形成する、いわゆるゾルゲル (sol-gel) 反応を行う第三の工程を含む。第三の工程では、室温から 300℃ 程度までの任意の温度で加温するいわゆる sol-gel プロセスを経ることにより、目的とする膜を得ることができる。第三の工程における加温の際には、通常のオープンによる加熱、オートクレーブによる加圧加熱等、公知の方法が使用できる。

【0078】また、第三の工程の際には、加水分解・縮合を効率的に行うため、あらかじめ前駆体溶液に水

(H) を加えても良いし、水蒸気下で加熱をしても良い。水 (H) を加える場合には、前駆体溶液が分離などしない範囲であれば、特に限定はないが、通常、加水分解性シリル基に対して 0.1~50 mol 等量添加することが好ましい。また、プロトン伝導性付与剤 (C) は、通常、結晶水を有しているため、敢えて水を加えずに、(C) の結晶水を用いることもできる。一方、水蒸気下で行う際には、相対湿度 60% 以上で行うことが好ましく、特に、飽和水蒸気下で行うことが好ましい。このように水 (H) を添加するか、または水蒸気雰囲気中で加熱を行うと、加水分解及び縮合が効率的に起こり、熱に対してより安定な膜となる。

【0079】また、この際、3 次元架橋構造体の生成を加速するために、あらかじめ反応系内に触媒として塩酸、硫酸、リン酸等の酸を加えておいてもよい。3 次元架橋構造は、塩基によっても加速されるため、例えば、アンモニア等の塩基触媒を用いてもよいが、塩基触媒を用いるとプロトン伝導性付与剤と反応する可能性が高く、好ましくは酸を用いる。さらに、第三の工程を 10

0~300℃で行うか、あるいは、第三の工程の後、100~300℃でエージング (養生) を行うことが好ましい。本発明のプロトン伝導性膜を、100℃以上の高温で用いる場合には、使用温度以上の温度条件で加熱することが好ましい。この加熱は、第三の工程をそのまま 100~300℃で行っても良いし、第三の工程を例えば 5~40℃で 2 時間以上かけて sol-gel 硬化し、その後 100℃~300℃の工程を行っても良い。これら第一から第三の工程を経て得られた膜は、必要に応じて水洗しても良い。用いる水は、蒸留水、イオン交換水など金属イオンを含まないものが好ましい。また、膜を得た後に、紫外線や電子線を照射し、さらに架橋させてもよい。

【0080】このようにして得られたプロトン伝導性膜は、従来に例を見ない耐熱性や耐久性に優れしかも高温でも優れたプロトン伝導性を示す画期的な有機無機複合膜であり、燃料電池の膜として好適に用いることができる。本発明のプロトン伝導性膜を用いて燃料電池とするためには、膜と触媒担持電極を接合した、いわゆる膜-電極接合体を作製する。この膜-電極接合体の製造方法は、特に限定されないが、熱プレスする方法、プロトン伝導性を有する組成物を膜及び/又は電極に塗布する方法等を適宜用いることができる。そして、本発明のプロトン伝導性膜は、固体高分子型燃料電池の電解膜にとどまらず、化学センサー、イオン交換膜などにも利用できる。

【0081】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明は、これにより何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例で作製されたプロトン伝導性膜は、以下に示す評価法に従って評価した。

【0082】【評価法】

(1) 膜機械的物性評価

プロトン伝導性膜に曲げ官能試験を実施し、下記の基準に従って評価した。

○…曲げ可能。

×…曲げ不可能で容易に破断。又は、膜の分解・融解が発生。

【0083】(2) 低温プロトン伝導性評価

プロトン伝導性膜の両面にカーボンペースト (Conducting Graphite Paint; LADORE RESEARCH INDUSTRIES, INC) を塗り、白金板と密着させた。この白金板に、電気化学インピーダンス測定装置 (ソラトロン社製、1260 型) を用いて周波数 0.1 Hz~100 kHz の領域でインピーダンス測定し、イオン伝導性膜のプロトン伝導度を評価した。なお、上記測定では、サンプルは、電気的に絶縁された密閉容器中に支持され、水蒸気雰囲気 (95~100% RH) で、温度コントローラーによりセル温度を室温から 160℃まで変化させ、それぞれの

温度でプロトン伝導度の測定を行った。代表値として、95%RH・60℃および100%RH・140℃での測定値を示した。140℃の測定においては、測定槽内を加圧（5気圧）して測定を行った。

【0084】（3）耐熱性評価

プロトン伝導性膜を、飽和水蒸気下、140℃オートクレーブ中にて5時間加熱した。加熱後の評価は、下記の基準に従って目視あるいは曲げ官能試験により実施した。

○…曲げ可能（可撓性あり）。

×…曲げ不可能で容易に破断。又は、膜の分解・融解が発生。

【実施例1】

（二官能前駆体の合成）1, 7-オクタジエン（和光純薬製）11.0gとジエトキシメチルシリラン（信越シリコン社製）26.9gのトルエン溶液に、塩化白金酸（和光純薬製）とジビニルテトラメチルジシロキサン（ゲレスト社製）から調整したKarstedt触媒（米国特許第3, 775, 452号参照）溶液0.05mmolを混合し、30℃窒素雰囲気下1昼夜撹拌した。得られた反応混合物を蒸留にて精製し、1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタンを得た。得られた生成物の構造は、NMRで確認した。

（混合物の作製と製膜）1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（ゲレスト社製）0.6g、合成した1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン0.2gをイソプロピルアルコール1.5gに溶解した。これとは別に、リタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gをイソプロピルアルコール1.5gに溶解した。この両者を併せ、数分間撹拌した後、内径8.4cmのポリスチレンシャーレ（山本製作所製）にそそぎ込み、室温（20℃）にて15時間、60℃飽和水蒸気下にて10時間加熱し、透明な膜を得た。測定前に、60℃流水にて2時間洗浄した。評価結果は、表1に示した。

【0085】【実施例2】1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（ゲレスト社製）0.4g、合成した1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン0.4g、およびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0086】【実施例3】1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（ゲレスト社製）0.3g、合成した1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン0.5g、およびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0087】【比較例1】1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（ゲレスト社製）0.8gおよびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを

実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0088】【比較例2】合成した1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン0.8g、およびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0089】【実施例4】

（三官能二官能複合前駆体の合成）オクテニルトリエトキシシラン（ゲレスト製）8.3gとジエトキシメチルシリラン（信越シリコン社製）4.9gのトルエン溶液に、塩化白金酸（和光純薬製）とジビニルテトラメチルジシロキサン（ゲレスト社製）から調整したKarstedt触媒（米国特許第3, 775, 452号参照）溶液0.05mmolを混合し、30℃窒素雰囲気下1週間撹拌した。得られた反応混合物を蒸留にて精製し、1-ジエトキシメチルシリル-8-トリエトキシシリルオクタンを得た。得られた生成物の構造は、NMRで確認した。

（混合物の作製と製膜）合成した1-ジエトキシメチルシリル-8-トリエトキシシリルオクタン0.8g、およびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0090】【比較例3】

（単官能前駆体の合成）1, 7-オクタジエン（和光純薬製）11.0gとジメチルエトキシシラン（信越シリコン社製）20.8gのトルエン溶液に、塩化白金酸（和光純薬製）とジビニルテトラメチルジシロキサン（ゲレスト社製）から調整したKarstedt触媒（米国特許第3, 775, 452号参照）溶液0.05mmolを混合し、30℃窒素雰囲気下1昼夜撹拌した。得られた反応混合物を蒸留にて精製し、1, 8-ビス（ジメチルエトキシシリル）オクタンを得た。得られた生成物の構造は、NMRで確認した。

（混合物の作製と製膜）合成した1, 8-ビス（ジメチルエトキシシリル）オクタン0.8g、およびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを実施例1と同様の手順で混合したものの、硬化反応が完結せず、膜を得られなかった。評価結果は表1に示した。

【0091】【比較例4】実施例1において、1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタンに替わりに、オクチルトリエトキシシランを用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。膜は極めて柔軟であった。評価結果は表1に示した。

【0092】【比較例5】ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼン（ゲレスト社製）0.8g、およびリタングステン酸・n水和物（和光純薬社製）0.7gを実施例1と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表1に示した。

【0093】[実施例5]

(二官能前駆体の合成) m-ジビニルベンゼン (和光純薬製) 13.0 g とジエトキシメチルシラン (信越シリコン社製) 26.9 g のトルエン溶液に、塩化白金酸 (和光純薬製) とジビニルテトラメチルジシロキサン (ゲレスト社製) から調整した Karstedt 触媒 (米国特許第 3,775,452 号参照) 溶液 0.05 mmol を混合し、30℃窒素雰囲気下 1 昼夜撹拌した。得られた反応混合物を蒸留にて精製し、1,3-ビス (ジエトキシメチルシリルエチル) ベンゼンを得た。10 得られた生成物の構造は、NMR で確認した。

(混合物の作製と製膜) ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼン (ゲレスト社製) 0.5 g、合成した 1,3-ビス (ジエトキシメチルシリルエチル) ベンゼン 0.3 g、およびリンタングステン酸・n 水和物 (和光純薬社製) 0.7 g を実施例 1 と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表 1 に示した。

【0094】[実施例6] ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼン (ゲレスト社製) 0.4 g、合成した

1,3-ビス (ジエトキシメチルシリルエチル) ベンゼン 0.4 g、およびリンタングステン酸・n 水和物 (和光純薬社製) 0.7 g を実施例 1 と同様の手順で混合し硬化膜を得た。評価結果は表 1 に示した。

【0095】[比較例6] ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼン (ゲレスト社製) 0.3 g、合成した 1,3-ビス (ジエトキシメチルシリルエチル) ベンゼン 0.5 g、およびリンタングステン酸・n 水和物 (和光純薬社製) 0.7 g を実施例 1 と同様の手順で混合したが、硬化物は、シャーレに密着し、膜として取り出せなかった。評価結果は表 1 に示した。

【0096】[比較例7] 合成した 1,3-ビス (ジエトキシメチルシリルエチル) ベンゼン 0.8 g、およびリンタングステン酸・n 水和物 (和光純薬社製) 0.7 g を実施例 1 と同様の手順で混合したが、硬化物は、シャーレに密着し、膜として取り出せなかった。評価結果は表 1 に示した。

【0097】

【表1】

	三官能炭素原子含有物質原料 (E)	二官能炭素原子含有物質原料 (F)	プロトン伝導性付与剤 (C)	水 (E)	評価 (1)曲げ試験可塑性	評価 (2)80℃伝導度95%RH(s/cm)	評価 (2)140℃伝導度100%RH(s/cm)	評価 (3)140℃耐熱性	備考
実施例1	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン 70%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン 30%	リンタンクグステン酸	結晶水のみ	○	2.0×10^{-2}	2.7×10^{-3}	○	
実施例2	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン 50%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン 50%	リンタンクグステン酸	結晶水のみ	○	7.2×10^{-3}	2.7×10^{-3}	○	
実施例3	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン 30%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン 70%	リンタンクグステン酸	結晶水のみ	○	2.4×10^{-3}	2.7×10^{-3}	○	
比較例1	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン	なし	リンタンクグステン酸	結晶水のみ	×	3.4×10^{-2}	1.5×10^{-2}	○	脆く、割れやすい
比較例2	なし	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン	リンタンクグステン酸	結晶水のみ	○	1.8×10^{-3}	測定不可	×	空隙大
実施例4	1-(ジエトキシメチルシリル), 8-(トリエトキシシリル)オクタン		リンタンクグステン酸	結晶水のみ	○	2.0×10^{-2}	2.1×10^{-4}	○	
比較例3	1,8-ビス(ジメチルエトキシシリル)オクタン		リンタンクグステン酸	結晶水のみ	—	測定不可	測定不可	—	硬化せず
比較例4	オクタルトリエトキシジラン		リンタンクグステン酸	結晶水のみ	○	$< 10^{-8}$	未測定	—	
比較例5	1,8-ビス(トリメトキシシリル)ジエチルベンゼン	なし	リンタンクグステン酸	結晶水のみ	×	2.5×10^{-2}	2.0×10^{-1}	○	脆く、割れやすい
実施例5	1,8-ビス(トリメトキシシリル)ジエチルベンゼン 70%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)ジエチルベンゼン 30%	リンタンクグステン酸	結晶水のみ	○	8.3×10^{-3}	1.8×10^{-1}	○	
実施例6	1,8-ビス(トリメトキシシリル)ジエチルベンゼン 50%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)ジエチルベンゼン 50%	リンタンクグステン酸	結晶水のみ	○	4.1×10^{-3}	4.6×10^{-3}	○	
比較例6	1,8-ビス(トリメトキシシリル)ジエチルベンゼン 30%	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)ジエチルベンゼン 70%	リンタンクグステン酸	結晶水のみ	—	測定不可	測定不可	—	シャーレに割る
比較例7	なし	1,8-ビス(ジエトキシメチルシリル)ジエチルベンゼン 50%	リンタンクグステン酸	結晶水のみ	—	測定不可	測定不可	—	シャーレに割る

【0098】表1の結果より明らかなように、本発明のプロトン伝導性膜（実施例1～6）は、プロトン伝導性膜を構成する必須成分として、特定の炭素原子含有物質（B）と、それに結合したケイ素-酸素結合の3次元架橋構造体（A）、プロトン伝導性付与剤（C）の組合せを選定することにより、いずれも $10^{-3} \sim 10^{-2}$ s/cm台の伝導度を示し、高温での特性および膜機械的

物性のいずれの評価においても良好であった。一方、二官能成分（F）がない場合には、膜が硬くもろくなり、比較例1や比較例4のように膜としての取り扱いには困難になった。三官能成分（E）のない比較例2や比較例5の場合では、伝導度が低下したうえ、空隙の大きな膜になり、ガスバリア性に問題が生じた。また、比較例4の場合のように、前駆体の架橋基が片末端のものでは、安

定的な相分離構造が確保できず、伝導度も大きく低下した。さらには比較例3の場合のように、架橋基が両末端であっても、シリカ部位が単官能の場合には、十分な架橋構造を構築できなかった。以上のように、プロトン伝導性、耐熱性および可撓性のような膜機械的物性のいずれも満足するためには、三官能アルコシキラン構造と二官能アルコシキラン構造の双方が同時に必要であることが判る。

【0099】

【発明の効果】特定の炭素原子含有構造体（B）と、それ
れに結合したケイ素-酸素結合の3次元架橋構造体 *

*（A）、およびプロトン伝導性付与剤（C）の組合せを選定することにより、充分な耐熱性を実現し、プロトン伝導性付与剤と水を膜中に存在させて高温においても良好なプロトン伝導性膜を機械的諸物性も兼ね備えた形で得ることができた。このプロトン伝導性膜を利用することにより、近年注目を集めている高分子固体電解質型燃料電池の動作温度を100℃以上に上げることができ、その結果、発電効率の向上、触媒のCO非毒の低減を達成することが期待できる。また、動作温度の向上は、熱利用によるコジェネシステムへの展開も考えられ、劇的なエネルギー効率の向上へとつながる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

H O 1 M 8/02
8/10

H O 1 M 8/02
8/10

P

(72) 発明者 杉本 俊哉
茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式
会社内
(72) 発明者 野村 茂樹
茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式
会社内
(72) 発明者 西川 理
茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式
会社内

Fターム(参考) 4F071 AA65 AB23 AB25 AB27 AC09
AE15 AF13 AF17 AF37 AH15
BA03 BB02 BB12 BC01
4J002 CP191 DG036 DG046 DH026
DK006 EF006 FD116 GQ00
GQ02
4J035 HA01 HA02 HB02 LA03 LB20
5H026 AA06 BB00 BB10 CX05 HH00
HH05 HH08